

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



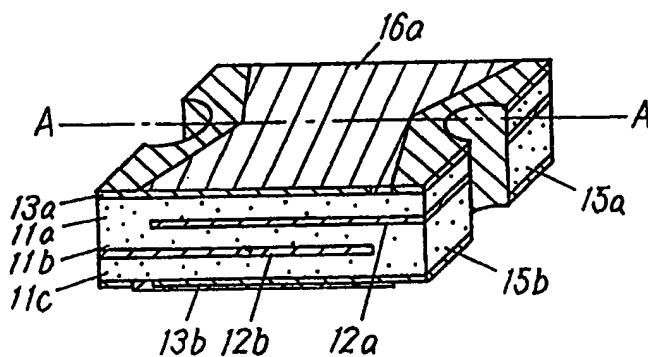
(51) 国際特許分類6 H01C 7/02	A1	(11) 国際公開番号 WO98/29879
		(43) 国際公開日 1998年7月9日(09.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04830		(74) 代理人 弁理士 滝本智之, 外(TAKIMOTO, Tomoyuki et al.) 〒571 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka, (JP)
(22) 国際出願日 1997年12月25日(25.12.97)		
(30) 優先権データ 特願平8/347252 1996年12月26日(26.12.96) JP		(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒571 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小島潤二(KOJIMA, Junji)[JP/JP] 〒573-01 大阪府枚方市山田池東町46番4-403 Osaka, (JP) 森本光一(MORIMOTO, Kohichi)[JP/JP] 〒591 大阪府堺市新金岡町2丁5-6-203 Osaka, (JP) 池田隆志(IKEDA, Takashi)[JP/JP] 〒544 大阪府大阪市生野区巽北2丁目8番17号 Osaka, (JP) 三家本直弘(MIKAMOTO, Naohiro)[JP/JP] 〒532 大阪府大阪市淀川区野中南1丁目4-40-629 Osaka, (JP)		

(54)Title: PTC THERMISTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54)発明の名称 PTCサーミスタおよびその製造方法

## (57) Abstract

A PTC thermistor which uses a conductive polymer having a positive temperature coefficient characteristic and has a high withstand voltage and high reliability and in which no disconnection occurs in side-face electrode layers by cracking even when a mechanical stress occurs due to a thermal shock by repeated thermal expansions of the conductive polymer sheet and a method for manufacturing the thermistor. The thermistor is provided with a laminated body formed by alternately piling conductive polymer sheets and inner-layer electrodes upon other, outer-layer electrodes provided on both the top and bottom faces of the laminated body, and the multilayered side-face electrode layers provided at the centers of the side faces of the laminated body so as to electrically connect the inner-layer electrodes to the outer-layer



electrodes so that the side faces of the laminated body can be composed of the parts where the side-face electrode layers are formed and the other parts where no side-face electrode layer is formed. In the method for manufacturing the thermistor, in addition, the laminated body is formed by putting metallic foil on the upper and lower surfaces of a conductive polymer sheet and integrating the foil and sheet in one body by heating and pressurizing. Then conductive polymer sheets are respectively put on the upper and lower surfaces of the formed laminated body and, after metallic foil is put on the upper surface of the upper polymer sheet and the lower surface of the lower polymer sheet, the foil and sheets are integrated with the formed laminated body by heating and pressurizing. This process is repeated until the required laminated body is formed.

(57) 要約

本発明は、正の温度係数特性を有する導電性ポリマを用いた P T C サーミスタおよびその製造方法に關し、P T C サーミスタの動作時において、導電性ポリマシートの熱膨張の繰り返しの熱衝撃により側面電極層に機械的応力が発生しても、クラックによる側面電極層の断線が発生することがなく、かつ耐電圧に優れた信頼性の高い P T C サーミスタおよびその製造方法を提供することを目的とするもので、この目的を達成するためには、導電性ポリマシートと内層電極とを交互に積層してなる積層体と、前記積層体の上・下面に設けられた外層電極と、前記積層体の側面の中央に前記内層電極と外層電極とを電気的に接続するように設けられた多層の側面電極層を備え、前記積層体の側面は前記側面電極層が形成される部分と形成されない部分とからなるようにし、またその製造方法は、導電性ポリマシートの上・下面を金属箔で挟んで加熱加圧成形にて一体化して積層体を形成し、前記積層体の上・下面に導電性ポリマシートを配置するとともにこの導電性ポリマシートの上・下面に金属箔を挟んで加熱加圧成形にて一体化する工程を繰り返して積層するようにしたものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	S N	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GB	英國	MC	モナコ	TG	トーゴー
AZ	オゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TR	トルコニダット・トバゴ
BE	ベルギー	GN	ギニア	ML	ラヴィニア共和国	TT	トリニダット・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサオ	MN	マリ	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MR	モンゴル	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MV	モーリタニア	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ダイエトナム
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジニエール	YU	ユーゴースラヴィア
CF	中央アフリカ	IS	イスラエル	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボアール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KR	韓国	RU	ロシア		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	SD	スードアン		
CZ	チェコ	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシャイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロ伐キア		
ES	スペイン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		

## 明細書

## PTCサーミスタおよびその製造方法

## 技術分野

5 本発明は、正の温度係数(Positive Temperature Coefficient、以下「PTC」と記す)特性を有する導電性ポリマを用いたPTCサーミスタおよびその製造方法に関するものである。

## 背景技術

10 近年、PTCサーミスタは、従来自己制御ヒータに多く用途展開してきたのに対して、電子機器等の過電流保護素子としても多く使用されている。PTCサーミスタを過電流保護素子として使用する機能としては、電気回路に過電流が流れると自己発熱し、導電性ポリマシートが熱膨張して高抵抗値に変化  
15 し、電流を安全な微少領域まで減衰させるものである。また、PTCサーミスタは大電流を通電させる、あるいは電圧降下を小さくするため、低抵抗化が要求されるとともに小型化が要求されている。

以下、従来のPTCサーミスタについて説明する。

20 従来は、特開昭61-10203号公報に、複数枚の導電性ポリマシートと金属箔とを交互に積層し、かつ対向する側面に引き出し部となる側面電極層を備えたPTCサーミスタが開示されている。

第10図は従来のPTCサーミスタの断面図である。この第  
25 10図において、1は架橋されたポリエチレン等の高分子材料

- にカーボンブラック等の導電性粒子が混在された導電性ポリマーシートである。2は導電性ポリマーシート1の始端および終端に開口部3を有して交互に挟まれるとともに導電性ポリマーシート1の上・下面に設けられた金属箔等からなる内層電極で、この5内層電極2と導電性ポリマーシート1とを交互に積層して積層体4としている。5は積層体4の側面に内層電極2の一端と電気的に接続されるように設けられた引き出し部を構成する側面電極層である。

しかしながら、上記した従来の低抵抗化のために導電性ポリ10マーシート1と内層電極2とを交互に積層した構造のPTCサーミスタは、過電流が流れる動作時において、導電性ポリマーシート1の膨張、収縮が繰り返されると、これにもとづくストレスが積算されて側面電極層5がクラック等により断線にまで至るという問題点があった。

15 本発明は、上記従来の問題点を解決するもので、クラックによる側面電極層の断線が発生することなく、かつ耐電圧に優れた信頼性の高いPTCサーミスタおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 20 発明の開示

上記課題を解決するために本発明のPTCサーミスタは、導電性ポリマーシートと内層電極とを交互に積層してなる積層体と、前記積層体の上・下面に設けられた外層電極と、前記積層体の側面の中央に前記内層電極と外層電極とを電気的に接続する25ように設けられた多層の側面電極層を備え、前記積層体の側

- ・ 面は前記側面電極層が形成される部分と形成されない部分とかなるものである。

また、本発明の P T C サーミスタの製造方法は、導電性ポリマーシートの上・下面を金属箔で挟んで加熱加圧成形にて一体化して積層体を形成し、前記積層体の上・下面に導電性ポリマーシートを配置するとともにこの導電性ポリマーシートの上・下面に金属箔を挟んで加熱加圧成形にて一体化する工程を繰り返して積層するものである。

上記した P T C サーミスタの構成によれば、 P T C サーミスターの動作時において、導電性ポリマーシートの熱膨張の繰り返しの熱衝撃により側面電極層に機械的応力が発生しても、積層体の側面の中央に内層電極と外層電極を電気的に接続するように設けられた側面電極層を多層で構成するとともに、前記積層体の側面は前記側面電極層が形成される部分と形成されない部分とからなっているため、側面電極層に対する機械的応力は多層の側面電極層の界面において緩和されるとともに、膨張した導電性ポリマーシートが側面電極層の形成されない部分に押し出されことにより側面電極層に対する機械的応力は軽減されることになり、これにより、機械的応力の集中によるクラックの発生を防止できるため、クラックによる断線ということはなくなり、また P T C サーミスタの製造方法によれば、積層体と導電性ポリマーシートと金属箔を加熱加圧成形にて一体化する工程を繰り返して積層するようにしているため、各層における導電性ポリマーシートの厚みを均一にすることができ、これにより、耐電圧に優れた信頼性の高い P T C サーミスタを得ることができ

るものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明の第1の実施例におけるPTCセラミックスタの斜視図、第1図(b)は同要部拡大断面図、第2図は同PTCセラミックスタの内層用銅箔の表面部の拡大断面図、第3図は本発明の第1の実施例におけるPTCセラミックスタの製造方法を示す工程図、第4図(a)は熱衝撃試験による側面電極層へのクラック発生の一例を示す断面図、第4図(b)は同要部の拡大断面図、第5図(a)は本発明の第2の実施例におけるPTCセラミックスタの斜視図、第5図(b)は同要部の拡大断面図、第6図は本発明の第3の実施例におけるPTCセラミックスタの製造方法を示す工程図、第7図は導電性ポリマーの厚みの違いによる温度-抵抗値測定図、第8図は導電性ポリマーの厚みに対する耐電圧特性図、第9図は上面部全体に保護膜を形成したチップ形PTCセラミックスタを示す斜視図、第10図は従来のPTCセラミックスタを示す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

(実施例1)

以下、本発明の一実施例におけるPTCセラミックスタについて図面を参照しながら説明する。

第1図(a)は本発明の一実施例におけるPTCセラミックスタの斜視図、第1図(b)は第1図(a)をA-A線で切った同要部拡大断面図である。この第1図(a), (b)において、11a, 11b, 11c

・は、結晶性ポリマである高密度ポリエチレンと導電性粒子であるカーボンブラックの混合物からなる導電性ポリマシートである。12a, 12bは銅箔からなる内層電極で、この内層電極12a, 12bは、第2図に示すように両面に根元より上方部5が外方に膨出する形状のニッケル突起22を有し、さらに前記ニッケル突起22を保護するニッケルめっきコーティング層23を施したものであり、そして前記導電性ポリマシート11a, 11b, 11cと交互に積層されるように設けられている。13a, 13bは銅箔からなる外層電極で、この外層電極13a, 1013bは積層体の最外層に位置し、かつ導電性ポリマシート11a, 11cに接する面に根元より上方部が外方に膨出する形状のニッケル突起を有し、さらに前記ニッケル突起を保護するニッケルめっきコーティング層を施したものである。14a, 14b, 14cは、導電性ポリマシート11a, 11b, 11cと内層電極12a, 12bおよび外層電極13a, 13bを積15層してなる積層体の対向する両端面の中央部に設けられた第1、第2、第3の側面電極層である。そして前記内層電極12a, 12bおよび外層電極13a, 13bは、対向する側面電極層14と交互に電気的に接続している。15a, 15bは、前記側面電極層14が形成される端面の前記側面電極層14の両側20に位置する側面電極層14の非形成部分である。第1の側面電極層14aは第1のニッケルめっき、第2の側面電極層14bは銅めっき、第3の側面電極層14cは第2のニッケルめっきであり、この順に層状のめっき層として形成されている。2516a, 16bは、前記積層体の最外層に位置する第1、第2

のエポキシ系絶縁コート樹脂層である。

以上のように構成された PTC サーミスタについて、本発明の一実施例における PTC サーミスタの製造方法につき、第 3 図に示す工程図を参照しながら説明する。

まず、 $35 \mu\text{m}$  の銅箔 31 を、ニッケルワット浴中で通常の約 4 倍の電流密度（約  $20 \text{ A} / \text{dm}^2$ ）にてめっき処理することにより、ニッケル突起を  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  の高さで電解析出させ、その後通常の電流密度（約  $4 \text{ A} / \text{dm}^2$ ）で約  $1 \mu\text{m}$  のニッケルめっきコーティング膜を形成した。このように表面にニッケル突起とニッケルめっきコーティング膜を施した銅箔 31 を、金型プレスによりパターン形成を行った。なお、パターン形成は写真法によるエッチングでも可能である。

次に、結晶化度 70 ~ 90 % の高密度ポリエチレンを 50 重量 %、ファーネス法で製造した平均粒径  $58 \text{ nm}$ 、比表面積  $38 \text{ m}^2 / \text{g}$  のカーボンブラックを 50 重量 %、酸化防止剤を 1 重量 % 用意し、これらを約  $150^\circ\text{C}$  に加熱した 2 本熱ロールにて約 20 分間混合し、そしてこの混合物を 2 本熱ロールからシート状で取り出し、厚みが約  $0.3 \text{ mm}$  の導電性ポリマーシート 32 を 3 枚作製した。

次に、第 3 図(a)に示すように、3 枚の導電性ポリマーシート 32 と、2 枚の前記パターン形成を行った銅箔 31 と、導電性ポリマーシート 32 と接する面のみがニッケル突起と前記ニッケル突起を保護するニッケルめっきコーティング層を有し、最外層の上・下にパターン形成を行っていない銅箔 33 とを交互に、かつ、銅箔 31 の隙間部が互い違いになるように積み重ねた。

次に、第3図(b)に示すように、積み重ねた後、温度約175°C、真空度約20Torr、面圧力約50kg/cm<sup>2</sup>で約1分間の真空熱プレスにより加熱加圧で成形し、一体化した積層体34を得た。

次に、第3図(c)に示すように、積層体34にドリリングマシンで貫通孔35を形成した。この貫通孔35は、金型プレスで形成することもできる。その後、電子線照射装置内で電子線を約40Mrad照射し、高密度ポリエチレンを架橋した。

次に、第3図(d)に示すように、貫通孔35を含む積層体34の全面に、ニッケルワット浴中にて約30分間通常の電流密度(約4A/dm<sup>2</sup>)で、ニッケルめっき膜を10~20μmの厚さに電解析出させた。その後、硫酸銅の浴中にて、約10分間で銅めっき膜を5~10μmの厚さに電解析出させ、多層めっき膜36を形成した。なお、硫酸ニッケル液に湿潤剤を0.5volum-%加えることにより貫通孔35の内壁にも均一にめっき層を成長させることができ、かつ通常20000~30000psi発生する残留応力のほとんどない膜を形成することができた。

次に、第3図(e)に示すように、最外層の銅箔33および多層めっき膜36にパターン形成を行った。パターン形成は、エッチング用ドライフィルムを積層体34の両面に貼り付け、エッチングパターン部をUV露光した後、塩化鉄により化学エッチングを行い、その後ドライフィルムを剥離する方法で行った。エッチング用レジストは、スクリーン印刷により形成する方法でも可能である。

次に、第3図(f)に示すように、積層体34の両面の貫通孔35の周辺を除いて、エポキシ樹脂ペーストをスクリーン印刷し、150°Cで30分間熱硬化させて保護コート樹脂層37を形成した。なお、スクリーン印刷法以外に、絶縁レジストフィルム5を貼り付け、写真法にてパターン形成する方法でも可能である。

次に、第3図(g)に示すように、積層体34の上・下面の保護コート樹脂層37が形成されていない部分と貫通孔35の内壁とに、前記した電解ニッケルめっき法にて電流密度(約4A/dm<sup>2</sup>)、10分間の条件で、5~10μmのニッケルめっき膜38を析出させた。

次に、第3図(h)に示すように、積層体34をダイシングにより、個片に分割した。分割は金型プレス法でも可能である。積層体34の対向する両端面に側面電極層の非形成部分15a、15bを有し、この側面電極層の非形成部分15a、15bは端面の中央部に位置し、かつこの側面電極層の非形成部分15a、15bが形成される端面の前記側面電極層の両側に位置して側面電極層の非形成部分39を設けることができた。以上により本発明のPTCサーミスタを製造した。

前記内層電極12a、12bは銅箔であるため、前記側面電極層14を形成する際に、内層電極12a、12bを構成する銅箔の端面は酸洗浄等の前処理により容易に活性化でき、第1および第3の側面電極層14a、14cであるニッケルめっきとの密着性が向上した。また、前記内層電極12a、12bは導電性ポリマーシート11a、11b、11cと接する面にニッ

- ・ ケル突起 2 2 を有し、さらに前記ニッケル突起 2 2 を保護するニッケルめっきコーティング層 2 3 を有しているため、前記加熱加圧成形の工程を経ても、ニッケル突起 2 2 の形状が保たれており、導電性ポリマーシート 1 1 a, 1 1 b, 1 1 c と内層電極 1 2 a, 1 2 b および外層電極 1 3 a, 1 3 b がアンカー効果により強固に密着していた。

以上のように構成・製造された本発明の実施例 1 における PTC サーミスタについて、要部である側面電極層 1 4 の厚みの信頼性等を説明する。

- 10 本発明の実施例として、第 1 の側面電極層 1 4 a を構成する第 1 のニッケルめっきを  $15 \mu m$  、第 2 の側面電極層 1 4 b を構成する銅めっきを  $5 \mu m$  および第 3 の側面電極層 1 4 c を構成する第 2 のニッケルめっきを  $5 \mu m$  施した 3 層構造の側面電極層 1 4 を有する PTC サーミスタと、比較例 A として、要部 15 である側面電極層としてニッケルめっきを  $25 \mu m$  一回で施した PTC サーミスタと、比較例 B として、要部である側面電極層として銅めっきを  $25 \mu m$  一回で施した PTC サーミスタをそれぞれ作製して比較した。比較方法としては、それぞれ 30 個ずつをプリント基板に実装し、 $25 V$  の直流電源に直列に接続し、  
20 100 A の過電流を 1 分間通電し 5 分間通電を中止するトリップサイクル試験を実施して、それぞれ 1000, 10000, 30000 サイクル後に 10 個ずつ抜き取り、側面電極層の電気的接続部分のクラック 40 の有無の断面観察を行った。

- 本発明の実施例における PTC サーミスタは、1000, 25  
25 10000 サイクル後にはクラックの発生はなかった。30000

- サイクル後に、1／10個にクラックが発生しており、これらのクラックは第4図に示すように側面電極層の2層目を構成する銅めっきからなる第2の側面電極層41まで達し、かつこの第2の側面電極層41に沿って横方向に若干進行しているだけ5で、この第2の側面電極層41の界面では止まっているもので、3層目を構成する第2のニッケルめっきからなる第3の側面電極層42には進行していなかった。

比較例AのPTCサーミスタは、1000サイクル後には2／10個にクラックが発生しており、あと $5\mu m$ 程度で断線10するところまでクラックが進行していた。そして10000サイクル後では、クラックは断線に至り、10／10個すべてにクラックが発生していた。

比較例BのPTCサーミスタは、1000サイクル後で10／10個すべてにクラックが発生しており、そのうち4個15は断線にまで至っていた。10000サイクル後では、すべてがクラックにより断線していた。

以上の比較結果から、本発明の実施例のPTCサーミスタは、過電流が通電された自己発熱により導電性ポリマーシート11a, 11b, 11cが熱膨張する動作時において、体積膨20張が単層構造に比べ、積層数に比例して大きくなる。この体積膨張により、積層体の横方向における導電性ポリマの伸びにおいては、膨張した導電性ポリマが側面電極層の非形成部分に押し出されるため、側面電極層に対する応力を軽減できるものである。

25 また、体積膨張により、積層体の縦方向における導電性ポリ

マの伸びにおける側面電極層のコーナー部に応力が集中してクラックが生じ始めた場合においても、PTCサーミスタの側面電極層のめっき層として、第1の側面電極層14aが引っ張り張力の強いニッケルで形成され、第2の側面電極層14bが延性の大きい銅で形成されているため、第1の側面電極層14aと第2の側面電極層14bのめっきの界面においてクラックが止まるため側面電極層の断線は起こらない。

すなわち、側面電極層のコーナー部に集中する応力は、多層の側面電極層を構成する第1の側面電極層14aと第2の側面電極層14bのめっきの界面において緩和することができる。

また第3層となる第3の側面電極層14cは第2のニッケルめっきで構成しているもので、この第3の側面電極層14cはプリント基板への実装時のはんだによる側面電極層のはんだ喰われを防止することができるものである。以上のことから、ニッケル、銅、ニッケルという3層めっきによる側面電極層の構造が、長期的な電気的接続に優れていることが確認されたものである。

#### (実施例2)

以下、本発明の第2の実施例におけるPTCサーミスタの構造について図面を参照しながら説明する。第5図(a)はPTCサーミスタの斜視図、第5図(b)は同断面図を示す。この第5図(a), (b)において、51は結晶性ポリマである高密度ポリエチレンと導電性粒子であるカーボンブラックの混合物からなる導電性ポリマシートである。52a, 52bは、導電性ポリマシート51と交互に積層された銅箔からなる内層電極である。53

・は銅箔からなる外層電極である。54は内層電極を52aと52bに2分割するように側面電極層の近傍に設けられた隙間部である。55は側面電極層で、前記内層電極52a, 52bと外層電極53に接続されている。前記隙間部54は一方の側面電極層55の近傍部分に設けられ、そして積層毎に隙間部54が互い違いになるように設けられている。

本発明の実施例2と本発明の実施例1とが相違する部分は、内層電極52a, 52bが側面電極層55の近傍で隙間部54により2分割されていることである。つまり、この内層電極は、一方の側面電極層55に長さの長い内層電極52aと他方の側面電極層55に短い内層電極52bを有するものである。

本発明の実施例1の製造方法により、第1の側面電極層14aを構成する第1のニッケルめっきを15μm、第2の側面電極層14bを構成する銅めっきを5μm、第3の側面電極層14cを構成する第2のニッケルめっきを5μm施した3層構造の側面電極層を有するPTCサーミスタを作製した。そしてこのPTCサーミスタを各サンプル30個プリント基板に実装した。この実装したPTCサーミスタを25Vの直流電源に直列に接続して100Aの過電流のトリップサイクル試験(1分ON、5分OFF)を行った。1000, 10000, 30000サイクル後に各サンプルを10個ずつ抜き取り、側面電極層の電気的接続部分の断面観察を行った結果を次に示す。本発明のPTCサーミスタは、1000, 10000, 30000サイクル後においても、クラックの発生はなかった。

内層電極52a, 52bが前記積層体の対向する両端面の側

- ・ 側面電極層 5 5 に接続され、かつ前記内層電極 5 2 a, 5 2 b が一方の側面電極層 5 5 の近傍に設けられた隙間部 5 4 により 2 分割された構造を備えているため、動作時の導電性ポリマーシート 5 1 の体積膨張により、積層体の縦方向における導電性ポリマーシートの伸びを、側面電極層 5 5 と接続した前記内層電極 5 2 b が妨げ、縦方向の伸びによるコーナー部への応力を軽減したと考えられる。

以上のことから、本発明の内層電極 5 2 a, 5 2 b が積層体の対向する両端面の側面電極層 5 5 に接続され、かつ内層電極 5 2 a, 5 2 b が一方の側面電極層 5 5 の近傍に設けられた隙間部 5 4 により 2 分割された構造は、側面電極層 5 5 付近の導電性ポリマーシート 5 1 の厚みが増すことに伴う膨張量を防止することができるため、側面電極層 5 5 の電気的接続部分への機械的応力が緩和され、これにより、内層電極 5 2 a, 5 2 b と側面電極層 5 5 の電気的接続を確保することができるものである。

また、めっき槽内の陽極と陰極の電極間を約 1 / 2 に狭めて、側面電極層 5 5 の多層めっきを析出させる P T C サーミスタを作製した。積層体の外層電極と側面電極層 5 5 が接するコーナー部の側面電極層の厚みは、前述の機械的応力が集中しやすいため、特にコーナー部の側面電極層の厚みを増すことにより、側面電極層 5 5 のめっき膜の強度を向上させ、応力に対する強度も向上させることが可能である。

( 実施例 3 )

以下、本発明の第 3 の実施例における P T C サーミスタの製

- 造方法について、PTCサーミスタの断面図を示す第6図を参考しながら説明する。

第6図は、本発明の実施例3におけるPTCサーミスタの要部である導電性ポリマーシートと金属箔との積層工程までの製造方法である。  
5

第6図(a)に示すように、結晶化度が70～90%の高密度ポリエチレン5.0重量%と、平均粒径が約58nm、比表面積約38m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック5.0重量%を混合してなる導電性ポリマーシート6.1を、両面にニッケル突起と前記ニッケル突起を保護するニッケルめっきコーティング層を有する2枚の銅箔からなる金属箔6.2で挟むように重ねた。  
10

次に、第6図(b)に示すように、前工程で重ねた導電性ポリマーシート6.1と2枚の金属箔6.2とを、ポリマの融点より約40℃高い約175℃の熱板温度で、真空中度約20Torr、面圧約50kg/cm<sup>2</sup>の圧力で約1分間加熱加圧成形し、第1の積層体6.3を得た。  
15

次に、第6図(c)に示すように、第1の積層体6.3の上・下面から2枚の導電性ポリマーシート6.1と、さらに上・下面からニッケル突起と前記ニッケル突起を保護するニッケルめっきコーティング層を有する2枚の銅箔からなる金属箔6.2を挟むように重ねた。  
20

次に、第6図(d)に示すように、前工程で重ねた第1の積層体6.3と2枚の導電性ポリマーシート6.1と2枚の金属箔6.2とを、ポリマの融点より約40℃高い約175℃の熱板温度で、真空中度約20Torr、面圧約50kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて約  
25

- 1分間加熱加圧成形し、第2の積層体64を得た。  
さらに積層数を増やすには、前記第6図(c), (d)の工程を繰り返せばよい。

PTCサーミスタを製造する残りの工程つまり側面電極層を  
5 形成する工程は、本発明の実施例1および2の製造方法で行って、製造するものである。

本発明の実施例では、1枚の0.27mm厚みの導電性ポリマーシートを用いて積層体を作製することにより、積層された導電性ポリマーシートの厚みが0.25mmと均一である積層ができる。

ここで、PTCサーミスタの積層後の導電性ポリマの厚みについて、以下の信頼性試験結果に基づいて説明する。

積層前が0.27mm厚みの導電性ポリマーシートを使って、本発明の製造方法にしたがって製造した積層体における各層の導電性ポリマーシートの厚みは、各層ともほぼ0.25mmと均一であった。

比較例として、積層前が1枚の0.27mm厚みの3枚の導電性ポリマーシートと4枚の金属箔を交互に積層し、一回で同時に、本発明の実施例と同様な温度、真密度、圧力条件で加熱加圧成形してPTCサーミスタを製造した。比較例の製造方法で得た積層体の各層の導電性ポリマーシートの厚みは、下から順に0.21mm, 0.27mm, 0.20mmとなり、外の層が内の層より薄くなった。

これは、複数の導電性ポリマーシートと金属箔を同時に加熱加圧成形して一体化する場合は、熱伝導により熱板と接触してい

- ・ る外側の導電性ポリマーシートから順に内部の導電性ポリマーシートへ熱が伝わる。前記熱伝導の影響により、外側の導電性ポリマーシートの粘性が内部の導電性ポリマーシートに比較して低いため、同時に加熱加圧成形の場合、外側の導電性ポリマーシートが  
5 内部の導電性ポリマーシートに比較して薄くなるからである。

以下に、絶縁破壊に関する比較について説明する。

前記積層の製造方法が異なる2つのPTCサーミスタを、  
50Vの直流電源に直列に接続し、100Aの過電流を1分間  
通電し、5分間通電を中止するトリップサイクル試験を行った。  
10 本発明の製造方法のPTCサーミスタは、10000サイクルでも異常はなかったが、比較例の製造方法のPTCサーミスタは、82サイクルで絶縁破壊した。

比較例の製造方法で作製し絶縁破壊したPTCサーミスタ  
は、導電性ポリマの厚みがばらついていたことに起因する。こ  
15 こで、同一組成物のPTCサーミスタの導電性ポリマの厚みに  
対する温度-抵抗値測定の結果のグラフを第7図に示す。また、前記PTCサーミスタの耐電圧の測定結果を第8図に示す。この第7図および第8図に示す結果から、導電性ポリマの  
厚みが薄いと抵抗値上昇倍数が小さくなり、耐電圧は低くなる  
20 ことが判る。前述のトリップサイクル試験の結果で、比較例の  
製造方法で製造したPTCサーミスタは、電圧印加の繰り返し  
により、厚みが薄い導電性ポリマ部に過電流が集中し、絶縁破壊  
が起こったものと推定できる。

以上のことから、本発明の実施例で導電性ポリマーシートの  
25 上・下面を金属箔で挟み、かつこの導電性ポリマーシートと金属

箔を加熱加圧成形して一体化した積層体を形成し、この積層体の上・下面に導電性ポリマーシートを配置し、さらに、この導電性ポリマーシートの上・下面を金属箔で挟み、前記積層体とこの導電性ポリマーシートと金属箔を加熱加圧成形して一体化する工程を繰り返す製造方法によれば、各層の導電性ポリマの厚みを均一にできるため、耐電圧に優れたPTCサーミスターが実現できる。

以下に要部である金属箔の表面に根元より上方部が外方に膨出する形状のニッケル突起を形成した後、このニッケル突起を覆うようにニッケルコーティング層を形成するものと形成しないものとの比較を説明する。

本発明に用いた金属箔の表面処理の製造方法については、銅箔21をニッケルワット浴中で通常の約4倍の電流密度(20A/dm<sup>2</sup>)にてめっき処理し、ニッケル突起を5~10μmの高さに電解析出させ、その後、通常の電流密度(4A/dm<sup>2</sup>)でニッケルめっきコーティング膜を約1μmの厚さに形成した。

比較例として、このニッケル突起に保護膜形成処理をしない銅箔を作製した。

ニッケル突起を有する金属箔は、導電性ポリマーシートをアンカー効果で金属箔に密着させる効果がある。前記根元より上方部が外方に膨出する形状のニッケル突起をニッケルめっきでコーティングを施した本発明の金属箔は、前述の加熱加圧成形時の圧力によるニッケル突起の変形はなかった。しかし、比較例の金属箔は、根元より上方部が外方に膨出する形状のニッケ

ル突起が、前述の加熱加圧成形時の圧力により突起が変形し崩れた。根元より上方部が外方に膨出する形状のニッケル突起は、めっきの異常析出で形成するため、強度は弱いが、ニッケルめっきコーティング膜を形成することにより、ポリマの圧力で  
5 も変形しないものである。

さらに、本発明の実施例の P T C サーミスタにおいて、保護層を第 9 図に示すように上面部全体を覆うように形成することは、保護層となる樹脂のスクリーン印刷パターンを変更することによって可能である。第 9 図の P T C サーミスタの上面部 9 1 のように、端面電極である活電部がない場合、この部品の直近上にシールド板があっても接触してショートする恐れがないという効果を有するものである。

#### 産業上の利用可能性

以上のように本発明の P T C サーミスタは、導電性ポリマーシートと内層電極とを交互に積層してなる積層体と、前記積層体の上・下面に設けられた外層電極と、前記積層体の側面の中央に前記内層電極と外層電極とを電気的に接続するように設けられた多層の側面電極層を備え、前記積層体の側面は前記側面電極層が形成される部分と形成されない部分とからなるものであり、また、本発明の P T C サーミスタの製造方法は、導電性ポリマーシートの上・下面を金属箔で挟んで加熱加圧成形にて一体化して積層体を形成し、前記積層体の上・下面に導電性ポリマーシートと配置するとともにこの導電性ポリマーシートの上・下面に金属箔を挟んで加熱加圧成形にて一体化する工程を繰り返  
20  
25

して積層するものであり、上記した P T C サーミスタの構成によれば、 P T C サーミスタの動作時において、導電性ポリマーシートの熱膨張の繰り返しの熱衝撃により側面電極層に機械的応力が発生しても、積層体の側面の中央に内層電極と外層電極を電気的に接続するように設けられた側面電極層を多層で構成するとともに、前記積層体の側面は前記側面電極層が形成される部分と形成されない部分とからなっているため、側面電極層に対する機械的応力は多層の側面電極層の界面において緩和されるとともに、膨張した導電性ポリマーシートが側面電極層の形成されない部分に押し出されることにより側面電極層に対する機械的応力は軽減されることになり、これにより、機械的応力の集中によるクラックの発生を防止できるため、クラックによる断線ということはなくなり、また P T C サーミスタの製造方法によれば、積層体と導電性ポリマーシートと金属箔を加熱加圧成形にて一体化する工程を繰り返して積層するようにしているため、各層における導電性ポリマーシートの厚みを均一にすることができ、これにより、耐電圧に優れた P T C サーミスタを得ることができるものである。

## 請求の範囲

1. 導電性ポリマーシートと内層電極とを交互に積層してなる積層体と、前記積層体の上・下面に設けられた外層電極と、前記積層体の側面の中央に前記内層電極と外層電極とを電気的に接続するように設けられた多層の側面電極層を備え、前記積層体の側面は前記側面電極層が形成される部分と形成されない部分とからなるPTCサーミスタ。  
5
2. 請求の範囲第1項において、側面電極層は、第1のニッケル側面電極層、銅側面電極層、第2のニッケル側面電極層の順に有してなるPTCサーミスタ。  
10
3. 請求の範囲第1項において、内層電極の銅箔の上・下面および外層電極の銅箔の導電性ポリマーシートと接する面に根元より上方部が外方に膨出する形状のニッケル突起を設けるとともに、前記ニッケル突起を覆うようにニッケルコーティング層を備えてなるPTCサーミスタ。  
15
4. 請求の範囲第1項または第3項において、内層電極は、側面電極層の近傍で隙間部により2分割してなるPTCサーミスタ。  
20
5. 請求の範囲第4項において、外層電極と接する積層体のコーナー部に位置する側面電極層の厚みを、前記積層体の上・下面の前記コーナー部間に位置する前記側面電極層の厚みより厚くしてなるPTCサーミスタ。  
25
6. 導電性ポリマーシートの上・下面を金属箔で挟んで加熱加圧成形して一体化して積層体を形成し、前記積層体の上・下

面に導電性ポリマーシートを配置するとともにこの導電性ポリマーシートの上・下面に金属箔を挟んで加熱加圧成形にて一体化する工程を繰り返して積層する PTC サーミスタの製造方法。

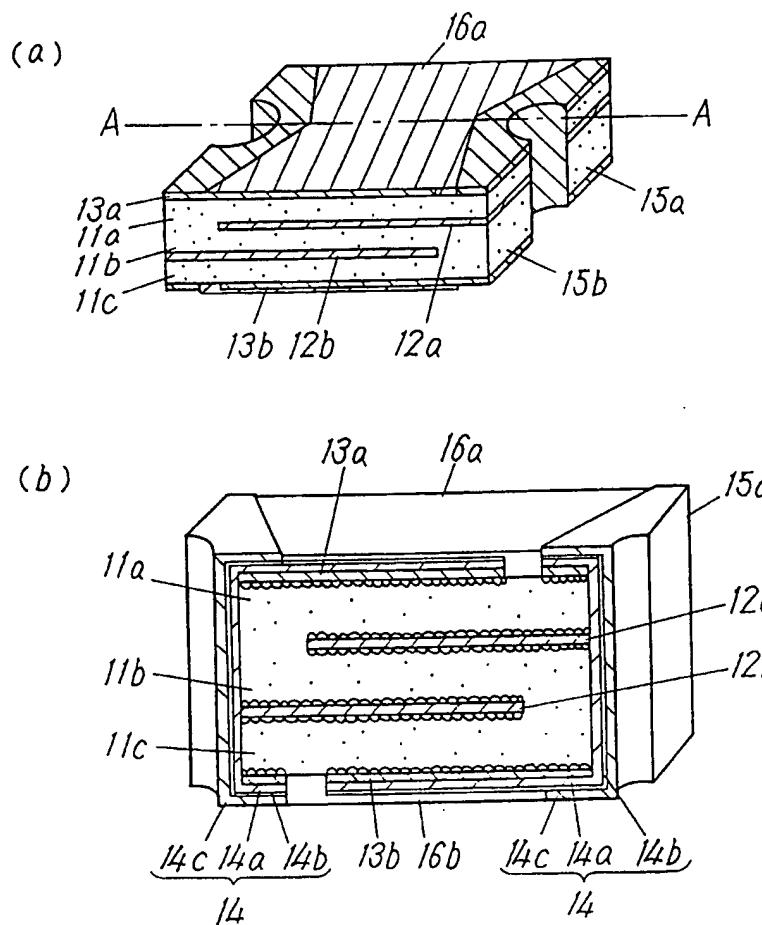
5 7. 請求の範囲第 6 項において、金属箔の導電性ポリマーシートと接する面に、粗面化ニッケル処理にて根元より上方部が外方に膨出する形状のニッケル突起を形成した後に、前記ニッケル突起を覆うようにニッケルコーティング層を形成する PTC サーミスタの製造方法。

10 8. 導電性ポリマーシートと内層電極とを交互に積層してなる積層体と、前記積層体の上・下面に設けられた外層電極と、前記内層電極と外層電極とを電気的に接続するように設けられた多層の側面電極層を備え、前記内層電極は側面電極層の近傍で隙間部により 2 分割してなる PTC サーミスタ。

15 9. 請求の範囲第 8 項において、側面電極層は、第 1 のニッケル側面電極層、銅側面電極層、第 2 のニッケル側面電極層の順に有してなる PTC サーミスタ。

20 10. 請求の範囲第 8 項において、内層電極の銅箔の上・下面および外層電極の銅箔の導電性ポリマーシートと接する面に根元より上方部が外方に膨出する形状のニッケル突起を設けるとともに、前記ニッケル突起を覆うようにニッケルコーティング層を備えてなる PTC サーミスタ。

Fig. 1



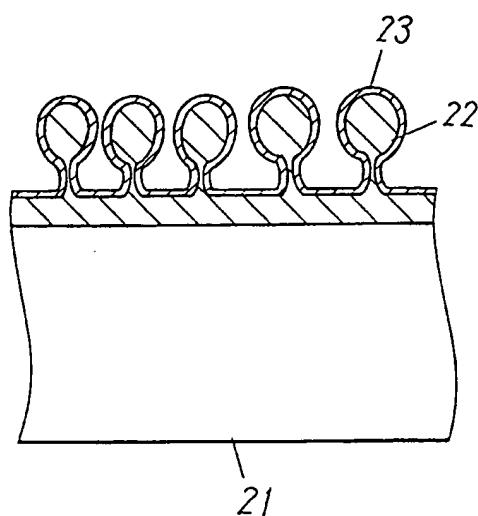
*Fig.2*

Fig. 3

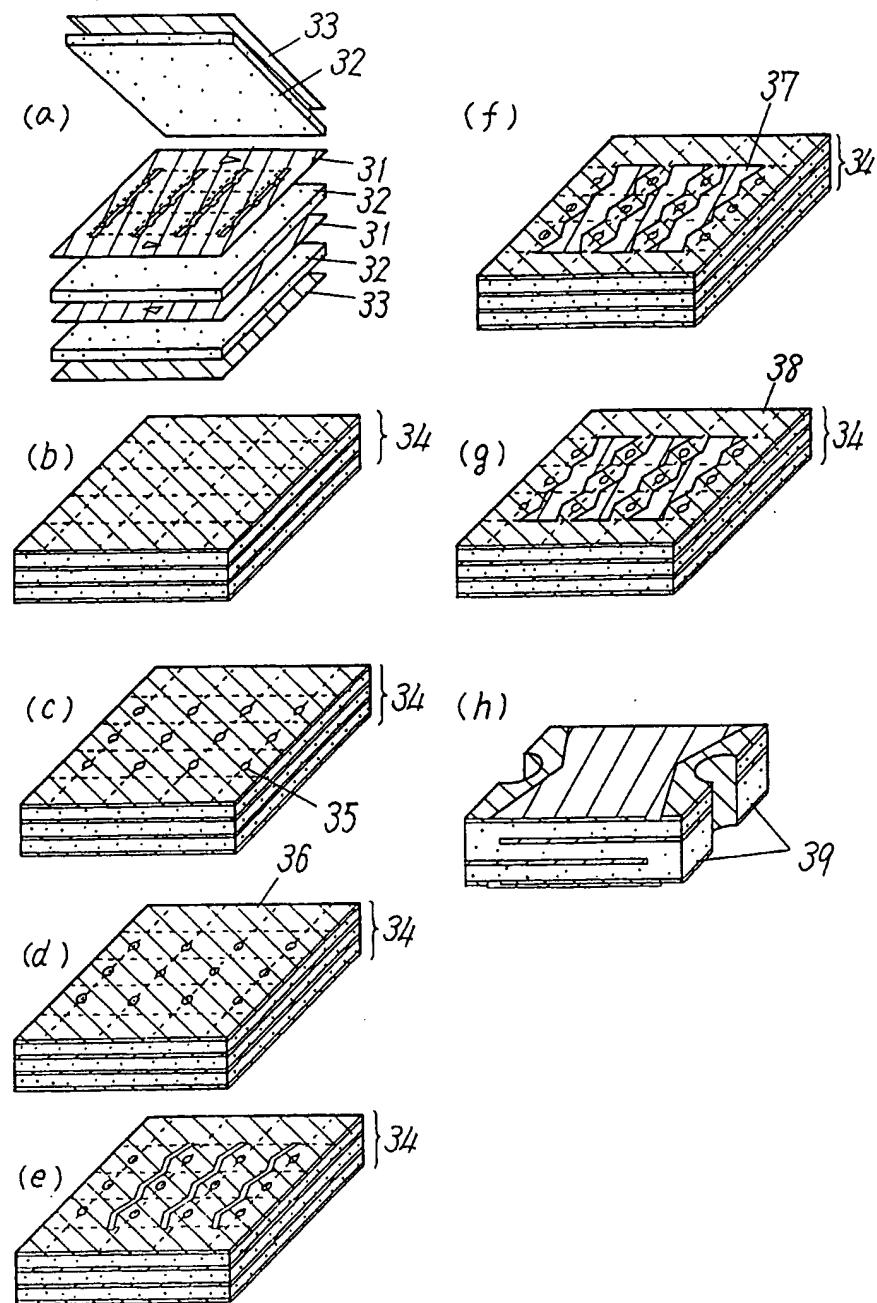
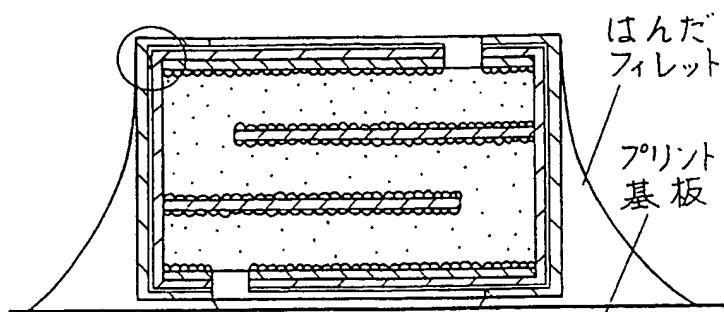


Fig.4

(a)



(b)

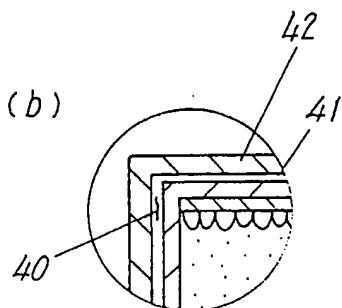


Fig.5

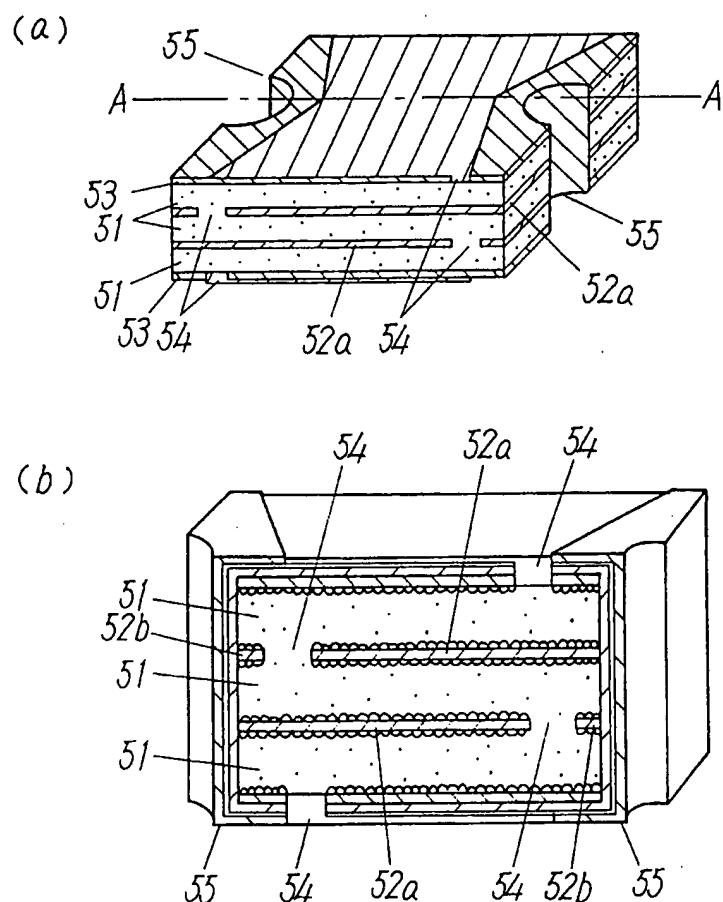


Fig. 6

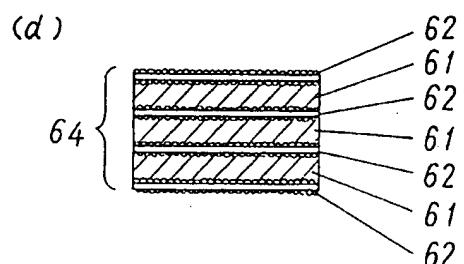
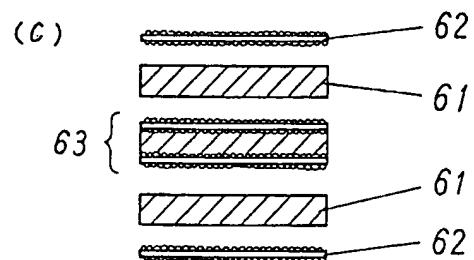
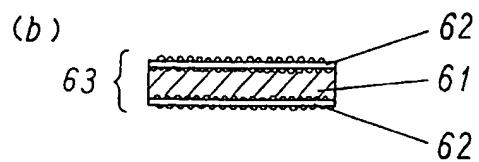
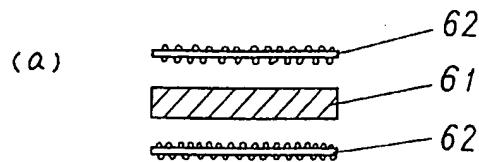


Fig.7

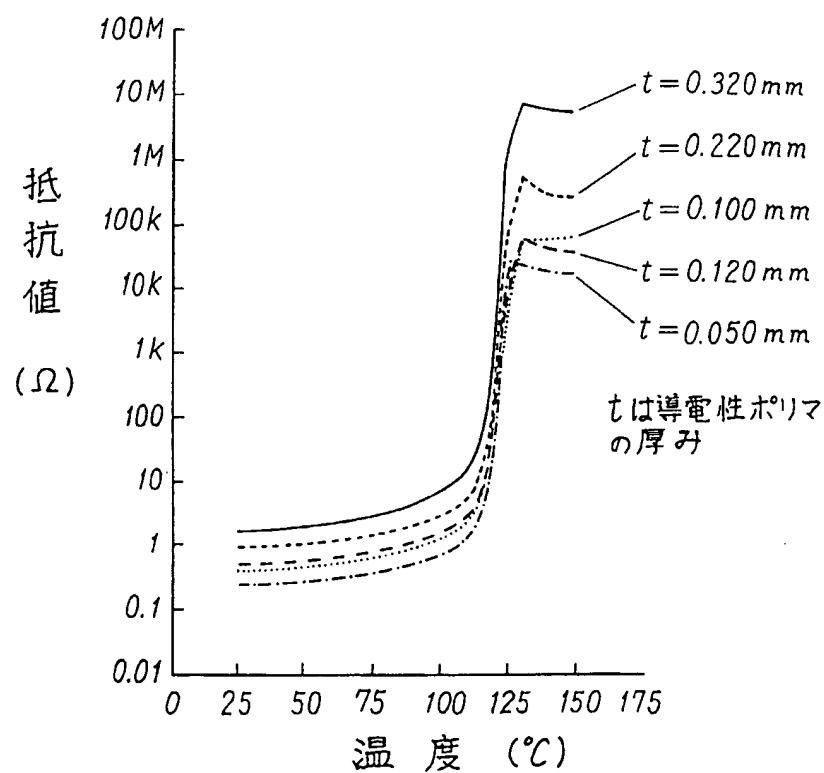


Fig.8

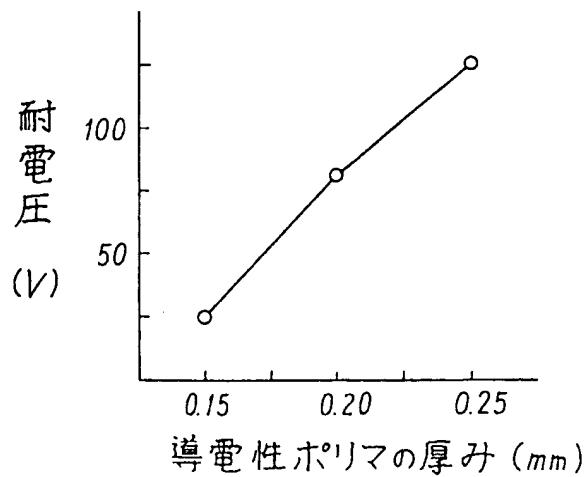


Fig. 9

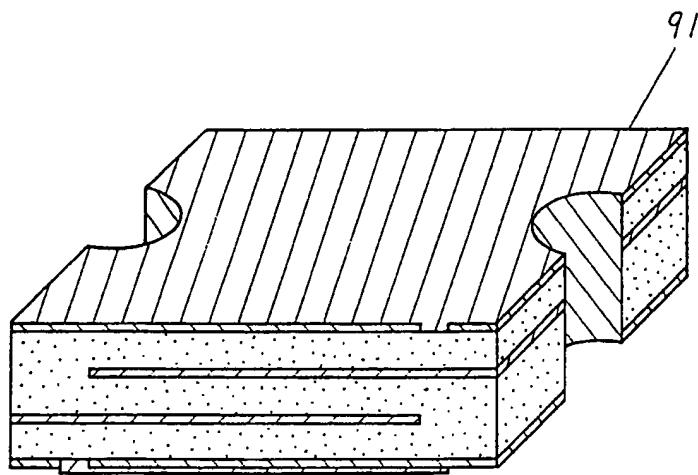
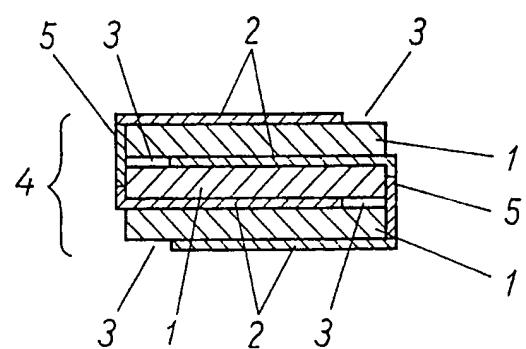


Fig. 10



## ・ 図面の参照符号の一覧表

- 1 …… 導電性ポリマーシート
- 2 …… 内層電極
- 3 …… 開口部
- 5        4 …… 積層体
- 5 …… 側面電極層
  - 1 1 a, 1 1 b, 1 1 c …… 導電性ポリマーシート
  - 1 2 a, 1 2 b …… 内層電極
  - 1 3 a, 1 3 b …… 外層電極
- 10      1 4 …… 側面電極層
  - 1 4 a …… 第1の側面電極層
  - 1 4 b …… 第2の側面電極層
  - 1 4 c …… 第3の側面電極層
- 15      1 5 a, 1 5 b …… 側面電極層の非形成部分
- 16 a, 16 b …… 第1、第2のエボキシ系絶縁コート樹脂層
- 22 …… ニッケル突起
- 23 …… ニッケルめっきコーティング層
- 31 …… 銅箔
- 32 …… 導電性ポリマーシート
- 20      33 …… 銅箔
- 34 …… 積層体
- 35 …… 貫通孔
- 36 …… 多層めっき膜
- 37 …… 保護コート樹脂層
- 25      38 …… ニッケルめっき膜

10/10

- 3 9 … … 側面電極層の非形成部分
- 4 0 … … クラック
- 4 1 … … 第2の側面電極層
- 4 2 … … 第3の側面電極層
- 5      5 1 … … 導電性ポリマーシート
- 5 2 a, 5 2 b … … 内層電極
- 5 3 … … 外層電極
- 5 4 … … 隙間部
- 5 5 … … 側面電極層
- 10     6 1 … … 導電性ポリマーシート
- 6 2 … … 金属箔
- 6 3 … … 第1の積層体
- 6 4 … … 第2の積層体

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP97/04830

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> H01C7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01C7/02-7/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-117416, A (Murata Mfg. Co., Ltd.), May 21, 1988 (21. 05. 88) (Family: none)	1-10
A	JP, 4-65427, U (TDK Corp.), June 8, 1992 (08. 06. 92) (Family: none)	1-10
A	JP, 63-300507, A (Murata Mfg. Co., Ltd.), December 7, 1988 (07. 12. 88) (Family: none)	2, 9
A	JP, 63-87705, A (Nippon Mektron, Ltd.), April 19, 1988 (19. 04. 88) (Family: none)	2, 7, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search March 25, 1998 (25. 03. 98)	Date of mailing of the international search report April 14, 1998 (14. 04. 98)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/04830

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H01C 7/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H01C 7/02 - 7/22

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 63-117416, A (株式会社村田製作所) 21. 5月. 1988 (21. 05. 88) (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 4-65427, U (ティーディーケイ株式会社) 8. 6月. 1992 (08. 06. 92) (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 63-300507, A (株式会社村田製作所) 7. 12月. 1988 (07. 12. 88) (ファミリーなし)	2, 9
A	JP, 63-87705, A (日本メクトロン株式会社) 19. 4月. 1988 (19. 04. 88) (ファミリーなし)	2, 7, 10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 03. 98

## 国際調査報告の発送日

14.04.98

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

朽名 一夫

5 E 7739

電話番号 03-3581-1101 内線 3520